

In₂S₃ ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

*Туленин С.С., Марков В.Ф.
УрФУ, stast1989@mail.ru*

На сегодня особое внимание уделяется широкозонным материалам, которые нашли широкое применение в области опто- и микроэлектроники, как замена дорогостоящего кремния. Наглядным примером такого перспективного материала может служить сульфид индия In₂S₃. Благодаря ряду уникальных электрофизических свойств, таких как высокая поглощающая способность, *n*-тип проводимости, значительная ширина запрещенной зоны (2,03 эВ), повышенная радиационная устойчивость и нетоксичность, он широко используется в качестве окна для солнечных элементов, заменяя, таким образом, неэкологичный на данный момент CdS.

Известно, что In₂S₃ относится к слоистым материалам с дефектной структурой. Благодаря этому In₂S₃ является одним из составляющих такого эффективного материала для солнечных преобразователей как CuInS₂ (кпд которого составляет около 14 %). Однако получение сульфида индия является не простой задачей.

На сегодня известны такие методы осаждения In₂S₃ в виде тонких пленок, как распыление раствора тиомочевинного комплекса соли индия(III) с последующим его пиролизом на нагретой подложке, сульфидизация слоя металла в атмосфере сероводорода H₂S, вакуумное термическое испарение, химическое осаждение из паровой фазы и послойная атомная эпитаксия.

Однако все перечисленные выше методы имеют существенные недостатки, к числу которых можно отнести использование высоких температур, наличие вакуума, повышенная частота исходных соединений, сложность прогнозирования и подбора условий осаждения, а в некоторых случаях и многостадийность процесса. Большинство подобных недостатков лишены современные мягкохимические методы, к числу которых относится гидрохимическое осаждение. Наряду с низкотемпературностью (температура синтеза составляет менее 373 К), простотой аппаратного оформления и частотой, метод гидрохимического осаждения тонких пленок является недорогим и наиболее эффективным. Именно поэтому в последние годы к нему проявляют повышенный интерес во всем мире.

В ходе обширной экспериментальной работы были проведены термодинамические расчеты граничных условий образования In₂S₃ при осаждении тиоацетамидом и тиокарбамидом. На основе данных расчетов был сделан вывод, что тиоацетамид является наиболее оптимальным халькогенизатором в области pH от 1 до 12. Согласно расчетам методом химического осаждения из водных сред были получены наноструктурированные пленки In₂S₃ на ситалловых подложках из раствора, содержащего нитрат индия, тиоацетамид, винную кислоту и гидроксилламин солянокислый. Установлено, что изменение толщины слоев от концентраций реагентов носит экстремальный характер. Максимальная толщина пленки In₂S₃ составила 3,6 мкм. Рентгеновской дифракцией определена ку-

бическая структура образовавшегося сульфида индия с параметром решетки a , равным 1,0734 нм. Согласно РФЭС (XPS) данным в поверхностных слоях пленок присутствуют примеси кислород- и углеродсодержащих соединений в виде различных органических загрязнений и окислов. Травление полученных пленок аргоновым пучком на глубину 12 нм подтвердило образование соединения состава In_2S_3 при отсутствии примеси кислорода и углерода. С повышением температуры синтеза происходит существенное изменение морфологии осажденных слоев и увеличение размеров кристаллитов от 70 до 150 нм. Отжиг при температуре 573 К приводит к оплавлению агрегатов кристаллитов и вхождению в состав пленок In_2S_3 до 8,5 ат. % кислорода.

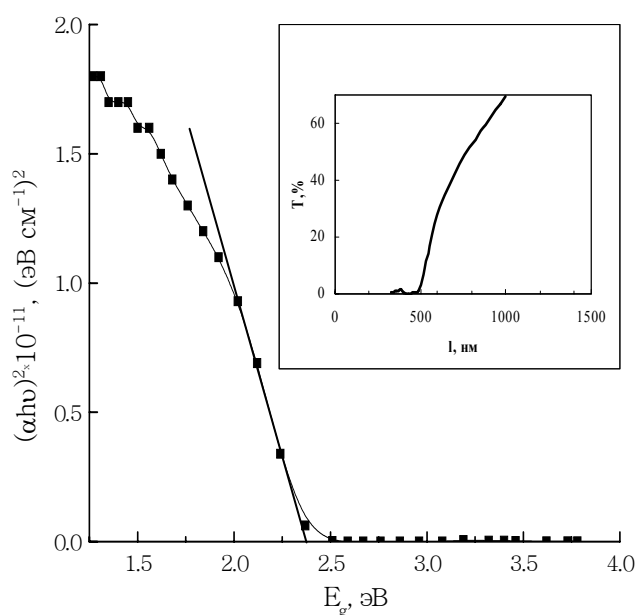
Измерение оптических свойств и пропускания пленок In_2S_3 проводилось в области от 300 до 1000 нм. Для этого были получены слои на фотостекле при тех же условиях, что и пленки на ситалле, толщиной около 300 нм. Слои сульфида индия показали высокий процент пропускания в видимой области спектра (до 70 %), что говорит о качественной незагрязненной поверхности (рисунков справа, на вставке).

По соотношению Бардина для определения края поглощения, коэффициент поглощения материала α связан с энергией падающих на него фотонов $h\nu$ следующим уравнением:

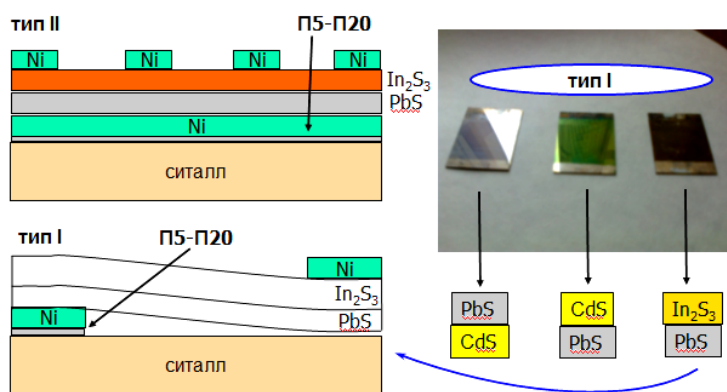
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n,$$

где A – коэффициент, зависящий от пропускающей способности пленки и ее толщины d ; E_g – оптическая ширина запрещенной зоны; n – коэффициент, равный 0,5 для прямого перехода в случае In_2S_3 .

Согласно вышеприведенному уравнению, была построена зависимость величины $(\alpha h\nu)^2$ от энергии падающих фотонов $h\nu$. Проекция касательной к построенному графику на ось абсцисс определила значение оптической ширины запрещенной зоны E_g для тонкой пленки In_2S_3 , величина которой для свежесоздаваемых образцов составила 2,35 эВ, что вполне соответствует литературным данным. Увеличенное значение оптической ширины запрещенной зоны по сравнению с 2,03 эВ для объемного материала In_2S_3 можно объяснить меньшим размером гранул (до 70 нм при толщине порядка 300 нм) пленки и возникновением на них квантово-размерных эффектов с одной стороны, и химическим составом пленки с другой. Согласно проведенным EDX и XPS исследованиям на поверхности пленок содержится кислород, который свидетельствует о наличии на поверхности окисного слоя, включающего, в том числе и In_2O_3 , который в свою очередь увеличивает значение E_g , сдвигая край поглощения в коротковолновую область спектра.



Конечной целью работы стало создание действующих гетероструктур (ГС) в качестве солнечных преобразователей на основе синтезированных пленок сульфидов с целью их сравнения и выявления наиболее лучшей. На данный момент были исследованы три вида ГС, созданных по типу I (рисунок справа), когда на подложечный материал – ситалл – последовательно наносился нижний односторонний никелевый контакт поверх него слой узкозонного материала (такого как PbS), а затем слой широкозонного (CdS, In_2S_3). В конце наносился верхний Ni-контакт. Справа приведено изображение границы верхнего контакта и пленки сульфида индия. Данный тип ГС, однако, является менее эффективным в сравнении с типом II, где нижний и верхний контакт существенно отличаются. Измерение основных характеристик полученных ГС до и после сушки (при 361 К в течение 240 мин) выполнялось на установке УКИ-1. Площадь отдельного элемента составила $4,8 \text{ см}^2$. Данные измерений представлены в таблице.



Опыт	Переход	Электрофизические свойства			
		I, мА	U, мВ	R, Мом	C, нФ
Лампа 75 Вт					
1	CdS-PbS(м*)	<0,01	0,9	3,3	-
	CdS-PbS(с**)	<0,01	40	6,4	0,08
2	PbS-CdS(м)	<0,01	1,5	0,011	0,03
	PbS-CdS(с)	0,01	100	0,0	0,01
3	PbS-In ₂ S ₃ (м)	?	?	?	?
	PbS-In ₂ S ₃ (с)	<0,01	190	40	0,07
Солнце					
1	CdS-PbS(с)	<0,01	38	6,2	0,083
2	PbS-CdS(с)	0,01	15/120	1,2	0,088
3	PbS-In ₂ S ₃ (с)	<0,01	80/150	40	0,071

* мокрый, ** сухой, х/у - слабое /сильное солнечное освещение

Из таблицы видно, что лучшими характеристиками среди различных ГС обладает PbS-In₂S₃, что еще раз подтверждает перспективность In_2S_3 . Основными проблемами создания хороших ГС являются синтез качественных слоев и нанесение равномерных контактов, как нижнего, так и верхнего, по типу II.